

Docket No. 220869US2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideaki OKAMOTO

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHOD FOR FORMING IMAGE AND APPARATUS FOR FORMING IMAGE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
JAPAN

APPLICATION NUMBER
2001-077682

MONTH/DAY/YEAR
March 19, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

10/098598
03/18/02

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1c971 U.S. PTO
10/098598
03/18/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月19日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-077682

[ST.10/C]:

[JP2001-077682]

出 願 人
Applicant(s):

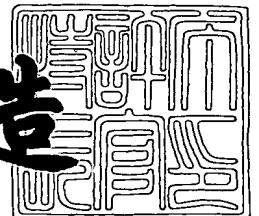
三菱化学株式会社



2002年 1月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001856

【書類名】 特許願
【整理番号】 J06723
【提出日】 平成13年 3月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/40
G03F 7/027
【発明の名称】 画像形成方法
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内
【氏名】 岡本 英明
【特許出願人】
【識別番号】 000005968
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100103997
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 暁司
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 035035
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体表面に光重合性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を、650～1300nmの波長域のレーザー光により走査露光し、現像処理した後、更にそのレーザー光による走査露光時の50倍以下の露光エネルギーで全面後露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 全面後露光時の露光エネルギーを、レーザー光による走査露光時の1～30倍とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 全面後露光時の画像形成面での光強度を 20 mW/cm^2 以上とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 全面後露光時の画像形成面の温度を $40\sim 300^{\circ}\text{C}$ とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 5】 全面後露光の光源を水銀灯とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 6】 感光性層の光重合性組成物が、下記の(A)～(D)成分を含有するものである請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の画像形成方法。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B) 650～1300nmの波長域の光を吸収する増感色素

(C) 光重合開始剤

(D) 高分子結合材

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体表面に光重合性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版を、650～1300nmの波長域のレーザー光により露光し画像を形成する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、光重合性組成物からなる感光性層を有する感光性平版印刷版の画像形成方法として、エチレン性不飽和化合物を含有する光重合性組成物からなる感光性層を支持体表面に形成した感光性平版印刷版の該感光性層を、露光して露光部の光重合性組成物中のエチレン性不飽和化合物を重合、硬化させた後、非露光部を溶解除去することにより画像を形成する方法が汎用されているが、近年、その露光方法として、生産性の大幅な効率化が図れるアルゴンイオンレーザー、FD-YAGレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー等のレーザー光による走査露光が注目され、中で、650～1300nmの赤外波長域の半導体レーザーが有望視されている。

【0003】

ところが、この赤外レーザー光による光重合性組成物の走査露光においては、光重合性組成物が高感度であることもあって、レーザーヘッドからの微弱な漏れ光によって感光し画像ムラが生じるという、所謂バンディング現象を起こし、結果として形成される画像の再現性が劣るという問題を抱えており、これに対して、赤外レーザー光の出力を小さくすればバンディング現象は抑制、回避できるものの、耐刷性のある十分な強度を有する画像の形成は困難であった。

【0004】

一方、波長488nmのアルゴンイオンレーザー光や波長532nmのFD-YAGレーザー光による走査露光においては、走査露光後の処理によって画像強度を改良せんとする研究もなされ、例えば、レーザー走査露光、現像処理後に更に全面後露光する方法等が提案されている。しかしながら、この現像処理後に更に全面後露光することによる画像強度改良のためには、レーザー光による走査露光時の1000倍以上の露光エネルギーが必要とされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、光重合性の感光性平版印刷版を赤外レーザー光により露光し画像を形成するにおける前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、光重合性の感光性平版印刷版を赤外レーザー光により露光し画像を形成するにおいて、耐刷性のある十分な画像強度を与えることができると共に、画像の再現性

にも優れた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、赤外レーザー光により走査露光し、現像処理した後、更にそのレーザー露光時の露光エネルギーに対して低倍率の露光エネルギーで全面後露光することによって、前記目的を達成し得ることを見出し本発明を完成したものであり、即ち、本発明は、支持体表面に光重合性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を、650～1300nmの波長域のレーザー光により走査露光し、現像処理した後、更にそのレーザー光による走査露光時の50倍以下の露光エネルギーで全面後露光する画像形成方法、を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明における感光性平版印刷版の感光性層としての光重合性組成物としては、下記の(A)～(D)成分を含有するものであるのが好ましい。

(A) エチレン性不飽和化合物

(B) 650～1300nmの波長域の光を吸収する増感色素

(C) 光重合開始剤

(D) 高分子結合材

【0008】

本発明において好ましいとする光重合性組成物を構成する(A)成分のエチレン性不飽和化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けたときに、後述する(C)成分の光重合開始剤を含む光重合開始系の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するようなラジカル重合性のエチレン性不飽和結合を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

【0009】

そのエチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に1個有する化合物、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸〔尚、ここで、「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味するものとし、以降も同様

とする。〕、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、及びそのアルキルエステル、並びに、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン等、であってもよいが、重合性、架橋性、及びそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物であるのが好ましく、又、その不飽和結合が(メタ)アクリロイルオキシ基に由来するアクリレート化合物が特に好ましい。

【0010】

エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物としては、代表的には、不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル酸又はヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ(メタ)アクリレート類、及び、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類等が挙げられる。

【0011】

そのエステル類としては、具体的には、例えば、前記の如き不飽和カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ノナメチレングリコール、トリメチロールエタン、テトラメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、及びそれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アク

リレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート等、及び同様のクロトネート、イソクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等が挙げられる。

【0012】

更に、そのエステル類として、前記の如き不飽和カルボン酸と、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノールF、ビスフェノールA等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、ヒドロキノンジ（メタ）アクリレート、レゾルシンジ（メタ）アクリレート、ピロガロールトリ（メタ）アクリレート等、又、前記の如き不飽和カルボン酸と、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の複素環式ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート等、又、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸とポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸とフタル酸とエチレングリコールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とマレイン酸とジエチレングリコールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とテレフタル酸とペンタエリスリトールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とアジピン酸とブ

タンジオールとグリセリンとの縮合物等が挙げられる。

【0013】

又、そのウレタン（メタ）アクリレート類としては、具体的には、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタントリ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物と、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンメチルエステルトリイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、1，6，11-ウンデカトリイソシアネート、1，3，6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1，8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン等の脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等の芳香族ポリイソシアネート、イソシアヌレート等の複素環式ポリイソシアネート、等のポリイソシアネート化合物との反応物等が挙げられる。

【0014】

又、そのエポキシ（メタ）アクリレート類としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸、又は前記の如きヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物と、（ポリ）エチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ヘキサメチレ

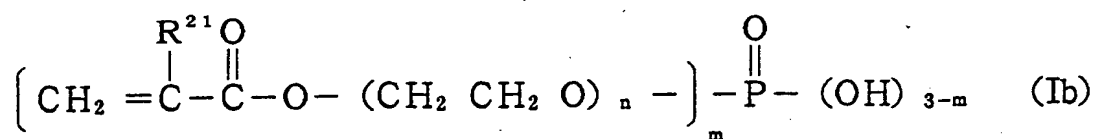
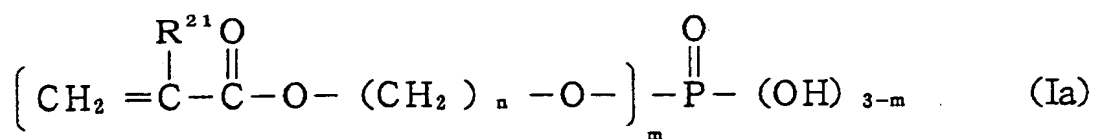
ングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物、フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、(o-, m-, p-)クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノールAポリエポキシ化合物、ビスフェノールFポリエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物、等のポリエポキシ化合物との反応物等が挙げられる。

【0015】

又、その(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としては、具体的には、下記一般式(Ia)又は(Ib)で表されるものが好ましい。

【0016】

【化1】



【0017】

〔式(Ia)及び(Ib)中、R²¹は水素原子又はメチル基を示し、nは1～25の整数、mは1、2、又は3である。〕

【0018】

ここで、nは1～10、特に1～4であるのが好ましく、これらの具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]ホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチレングリコールホスフェート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いられて

も混合物として用いられてもよい。

【0019】

又、その他のエチレン性不飽和化合物として、前記以外に、例えば、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物類等が挙げられる。以上のエチレン性不飽和化合物は、それぞれ単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

【0020】

本発明においては、感光性層としての露光感度、耐刷性、及び現像性等の面から、（A）成分のエチレン性不飽和化合物として前記（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類を含有するのが好ましく、（A）成分のエチレン性不飽和化合物全体に占める該ホスフェート類の含有量は、1～60重量%であるのが好ましく、5～50重量%であるのが更に好ましい。

【0021】

又、本発明において好ましいとする光重合性組成物を構成する（B）成分の増感色素は、近赤外線領域、特に650～1300nmの波長域の光を効率よく吸収すると共に、その光励起エネルギーを後述する（C）成分の光重合開始剤に伝え、該光重合開始剤を分解し、前記（A）成分のエチレン性不飽和化合物の重合を誘起する活性ラジカルを発生させる増感機能を増長させる化合物である。

【0022】

本発明において、その増感色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等の複素原子がポリメチン（ $-\text{CH}=\text{}$ ）_n 鎖で結合された構造であって、代表的には、その複素原子が複素環を形成し、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造を基本構造とする広義の所謂シアニン系色素、具体的には、例えば、キノリン系（所謂、シアニン系）、インドール系（所謂、インドシアニン系）、ベンゾチアゾール系（所謂、チオシアニン系）、ピリリウム系、チオピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等、及び、ポリメチン鎖を介して非環式複素原子が結合された構造を基本構造とする所謂ポリメチン系色素等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、ピリリ

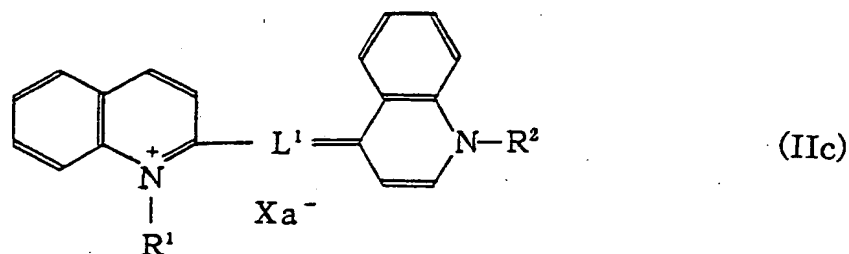
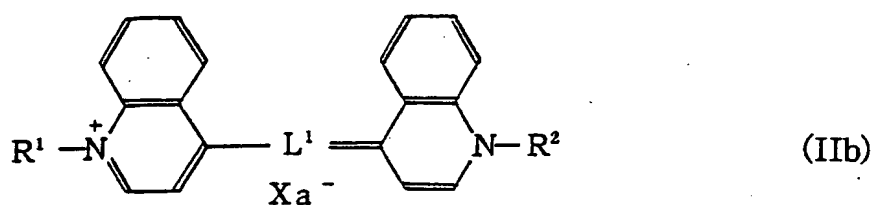
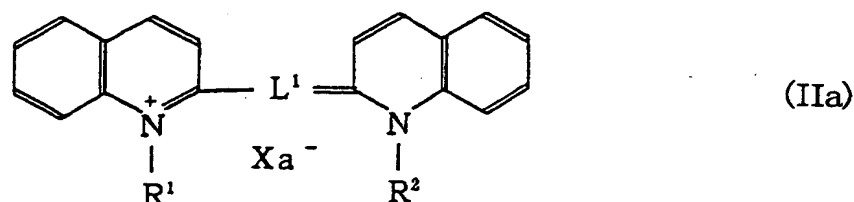
ウム系、チオピリリウム系等のシアニン系色素、及びポリメチン系色素が好ましい。

【0023】

本発明において、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式 (IIa)、(IIb)、又は(IIc) で表されるものが好ましい。

【0024】

【化2】



【0025】

〔式(IIa)、(IIb)、及び(IIc)中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^1 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X_a^- は対アニオ

ンを示す。]

【0026】

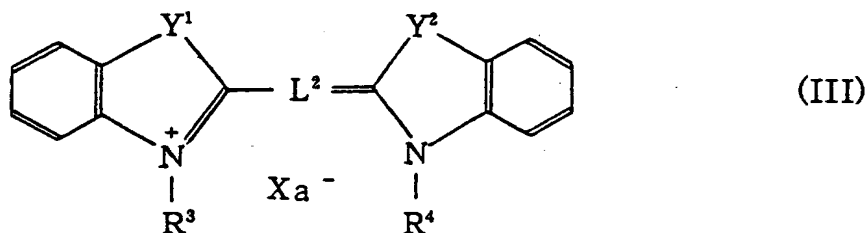
ここで、式(IIa)、(IIb)、及び(IIc)中の R^1 及び R^2 がアルキル基であるときの炭素数は、通常1～15、好ましくは1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常2～15、好ましくは2～10であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^1 及び縮合ベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられる。

【0027】

又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。

【0028】

【化3】



【0029】

〔式(III)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X_a^- は対アニオンを示す。〕

【0030】

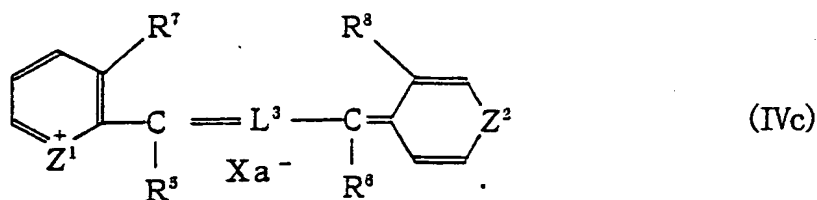
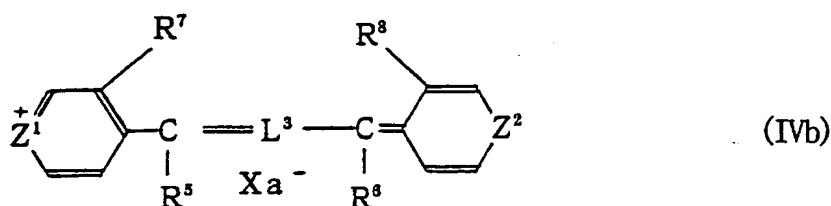
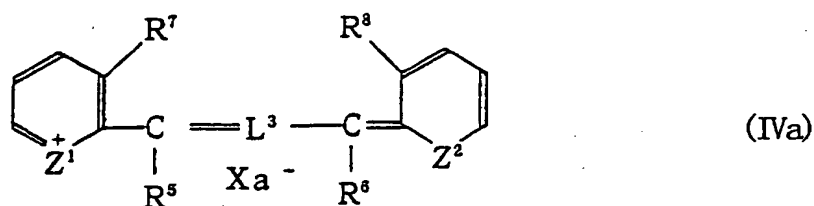
ここで、式(III)中の R^3 及び R^4 がアルキル基であるときの炭素数は、通常1～15、好ましくは1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常2～15、好ましくは2～10であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^2 及び縮合ベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられる。

【0031】

又、ピリリウム系、及びチオピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(I Va)、(IVb)、又は(IVc)で表されるものが好ましい。

【0032】

【化4】



【0033】

〔式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)中、 Z^1 及び Z^2 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、 R^5 と R^7 、及び R^6 と R^8 が互いに連結して炭素数5又

は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、 L^3 は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X_a^- は対アニオンを示す。]

【0034】

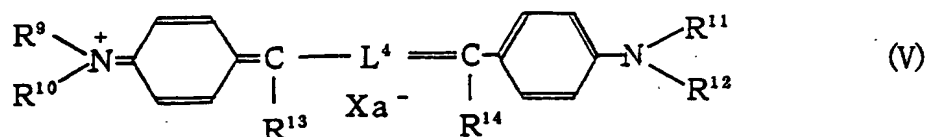
ここで、式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)中の R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 がアルキル基であるときの炭素数は、通常1～15、好ましくは1～10であり、 L^3 における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基等のアリール基等が挙げられる。

【0035】

又、ポリメチン系色素としては、特に、下記一般式(V)で表されるものが好ましい。

【0036】

【化5】



【0037】

〔式(V)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は各々独立して、アルキル基を示し、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、 L^4 は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。 X_a^- は対アニオンを示す。〕

【0038】

ここで、式(V)中の R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} のアルキル基の炭素数は、通常1～15、好ましくは1～10、 R^{13} 及び R^{14} がアリール基であるときの炭素数は、通常6～20、好ましくは6～15であり、 R^{13} 及び R^{14} として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、 L^4 、並びに、キノン環及びベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられる。

【0039】

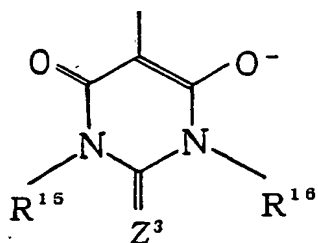
尚、前記一般式(IIa～c)、(III)、(IVa～c)、及び(V)における対アニオン X_a^- としては、具体的には、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、及び、 BF_4^- 、 BCl_4^- 等の無機硼素酸等の無機酸アニオン、並びに、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼素酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0040】

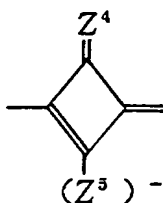
又、前記一般式(IIa～c)、(III)、(IVa～c)、及び(V)における L^1 、 L^2 、 L^3 、及び L^4 のポリメチン鎖上に、下記一般式(VI)で表されるバルビツル酸アニオン基又はチオバルビツル酸アニオン基を置換基として有することにより、又は、 L^1 、 L^2 、 L^3 、及び L^4 のポリメチン鎖中に、下記一般式(VII)で表されるスクエア酸アニオン基又はチオスクエア酸アニオン基、或いは、下記一般式(VIII)で表されるクロコン酸アニオン基又はチオクロコン酸アニオン基を形成することにより、分子内塩を形成しているものも好ましい。

【0041】

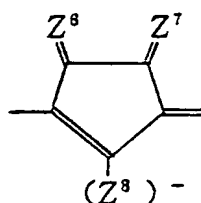
【化 6】



(VI)



(VII)



(VIII)

【0042】

〔式(VI)、(VII)、及び(VIII)中、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、及び Z^8 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{15} 及び R^{16} は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示す。〕

【0043】

ここで、式(VI)中の R^{15} 及び R^{16} がアルキル基、アルコキシ基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～5、アルケニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～5であるが、アルキル基であるのが好ましく、そのアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基等が挙げられる。

【0044】

又、前記一般式(IIa～c)、(III)、(IVa～c)、及び(V)における L^1 、 L^2 、

L^3 、及び L^4 のポリメチン鎖として、波長域700～850nmに対してはヘプタメチン鎖であるものが、波長域850～950nmに対してはノナメチン鎖であるものが、波長域950～1300nmに対してはウンデカメチン鎖であるものが、それぞれ好ましい。

【0045】

以上の前記一般式(IIa～c)で表されるキノリン系、前記一般式(III)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系、前記一般式(IVa～c)で表されるピリリウム系又はチオピリリウム系等のシアニン系色素、及び前記一般式(V)で表されるポリメチン系色素の中で、本発明においては、前記一般式(III)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素が特に好ましい。

【0046】

又、本発明において好ましいとする光重合性組成物を構成する(C)成分の光重合開始剤は、前記(B)成分の増感色素等との共存下で光照射されたときに、活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体類、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特許第2764769号等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機硼素酸塩類、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号等の各公報に記載されるチタノセン化合物類、特公平6-29285号公報等に記載されるヘキサアリアルビミダゾール化合物類、及び、ジアリアルヨードニウム塩類、有機過酸化物類等が挙げられるが、本発明においては、ハロゲン化炭化水素誘導体類、及び有機硼素酸塩類が好ましい。

【0047】

ここで、そのハロゲン化炭化水素誘導体類としては、好適には、少なくとも1つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン化合物、具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル

-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4
 , 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリク
 ロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェ
 ニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキ
 シフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3
 , 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジ
 ン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-ト
 リアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4
 , 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビ
 ス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4
 , 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオ
 キシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(
 p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p
 -メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、
 2-(p-エトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ
 アジン、2-(p-エトキシカルボニルナフチル)-4, 6-ビス(トリクロ
 ロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメ
 チル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)
 -s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、
 2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,
 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス
 (トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられ、中でも、2-メチル-4
 , 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビ
 ス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4
 , 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフ
 ェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(
 p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス(トリクロ
 ロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(ト
 リクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)

ー4, 6-ビス(トリクロロメチル)ーs-トリアジン等のビス(トリハロメチル)ーs-トリアジン化合物が、光重合性組成物としての経時安定性に優れるので好ましい。

【0048】

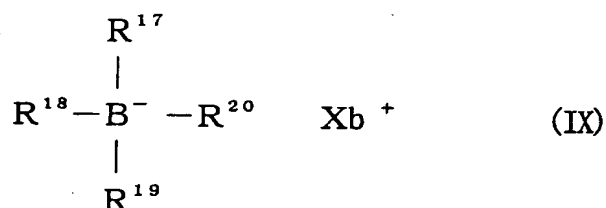
又、その他のハロゲン化炭化水素誘導体類としては、例えば、特開昭53-133428号、特開昭62-58241号等の各公報、独国特許第3337024号明細書、及び、M.P.Hutt, E.F.Flslager, L.M.Werbel "Jurnal of Heterocyclic Chemistry" Vol.7, No.3(1970)等に記載されるものが挙げられる。

【0049】

又、その有機硼素酸塩類としては、特に、下記一般式(IX)で表されるものが好ましい。

【0050】

【化7】



【0051】

〔式(IX)中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成していてもよく、これらのうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアルキル基である。 X_b^{+} は対カチオンを示す。〕

【0052】

ここで、式(IX)中の R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～5、アリール基であるときの炭素数

は通常 6～20、好ましくは 6～15、複素環基であるときの炭素数は通常 4～20、好ましくは 4～15 であり、それらにおける置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基等が挙げられる。

【0053】

これらの式(IX)で表される有機硼素酸塩の有機硼素アニオンとしては、具体的には、例えば、*n*-ブチル-メチル-ジフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-メトキシフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*m*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(3-フルオロ-4-メチルフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 6-ジフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-クロロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(トリフルオロメチル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2, 6-ジフルオロ-3-ピロリルフェニル)-硼素アニオン等が挙げられる。

【0054】

又、対カチオン X_b^+ としては、例えば、アルカリ金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン等のオニウム化合物、及び、ピリリウムカチオン、チオピリリウムカチオン、インドリウムカチオン等を挙げることができるが、テトラアルキルアンモニウム等の有機アンモニウムカチオンが好ましい。

【0055】

尚、本発明において、前記(B)成分の増感色素と前記(C)成分の光重合開始剤としての有機硼素酸塩を光重合性組成物中に存在させる方法として、前記増感色素の色素カチオンと適宜選択した対アニオンとの塩と、前記有機硼素酸塩の有機硼素アニオンと適宜選択した対カチオンとの塩とを配合する通常の方法の他

、前記増感色素の色素カチオンと前記有機硼素酸塩の有機硼素アニオンとで形成された塩を配合する方法も採ることができ、この後者方法が好適である。

【 0 0 5 6 】

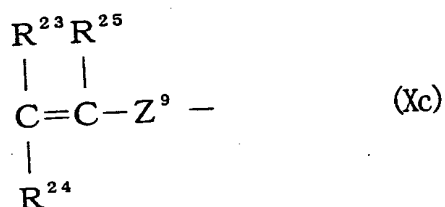
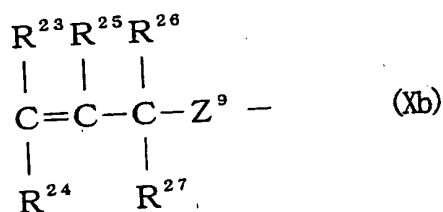
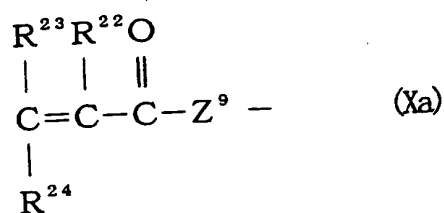
又、本発明において好ましいとする光重合性組成物を構成する (D) 成分の高分子結合材は、前記 (A) 成分のエチレン性不飽和化合物、前記 (B) 成分の増感色素、及び前記 (C) 成分の光重合開始剤等のバインダーとしての機能を有するものであり、その高分子結合材としては、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独又は共重合体、並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、アセチルセルロース等が挙げられるが、中で、アルカリ現像性の面から、カルボキシル基含有重合体が好適であり、具体的には、(メタ) アクリル酸と(メタ) アクリル酸アルキル(炭素数 1 ~ 1 0) エステル、又は、更にスチレンを共重合成分として含有する共重合体が好ましく、このカルボキシル基含有重合体の酸価は 1 0 ~ 2 5 0、重量平均分子量は 0 . 5 ~ 1 0 0 万であるのが好ましい。

【 0 0 5 7 】

更に、高分子結合材として、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものが好適であり、そのエチレン性不飽和結合として、特に、下記一般式 (Xa)、(Xb)、又は (Xc) で表されるものが好ましい。

【 0 0 5 8 】

【化 8】



【0059】

〔式(Xa)、(Xb)、及び(Xc)中、 R^{22} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、及び R^{27} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、又は、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基を示し、 Z^9 は酸素原子、硫黄原子、イミノ基、又は、アルキルイミノ基を示す。〕

【0060】

ここで、 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{27}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、ア

リールスルホニル基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、及び、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0061】

前記式(Xa)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、カルボキシル基含有重合体に、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジリソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、又は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物等を、80~120℃程度の温度、1~50時間程度の時間で、カルボキシル基含有重合体の有するカルボキシル基の5~90モル%、好ましくは30~70モル%程度を反応させることにより得られる。

【0062】

又、前記式(Xb)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、アリル(メタ)アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シンナミル(メタ)アクリレート、クロトニル(メタ)アクリレート、メタリル(メタ)アクリレート、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、又、前記式(Xc)で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、ビニル(メタ)アクリレート、1-クロロビニル(メタ)アクリレート、2-フェニルビニル(メタ)アクリレート、1-プロペニル(メタ)アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、それぞれ、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、又は更に不飽和カルボン酸エステルとを、前者の不飽和基を有する化合物の全体に占める割合を10~90モル%、好ましくは30~80モル%程度となるように共重合させることにより得られる。

【0063】

本発明において好ましいとする光重合性組成物としての、(A)成分の前記エチレン性不飽和化合物、(B)成分の前記増感色素、(C)成分の前記光重合開始剤、及び(D)成分の前記高分子結合材の各含有割合は、(A)成分のエチレン性不飽和化合物100重量部に対して、(B)成分の増感色素が、好ましくは0.01~20重量部、更に好ましくは0.05~10重量部、(C)成分の光重合開始剤が、好ましくは0.1~80重量部、更に好ましくは0.5~60重量部、(D)成分の高分子結合材が、好ましくは10~400重量部、更に好ましくは20~200重量部の範囲である。

【0064】

更に、本発明における前記光重合性組成物としては、各種添加剤、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の熱重合防止剤を、(A)成分のエチレン性不飽和化合物100重量部に対して2重量部以下、有機又は無機の染顔料からなる着色剤を同じく20重量部以下、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤を同じく40重量部以下、三級アミンやチオール等の感度特性改善剤、フッ素系等の界面活性剤等の塗布性改良剤や現像促進剤を同じく10重量部以下、色素前駆体を同じく30重量部以下、の割合で含有していてもよい。

【0065】

本発明の画像形成方法における感光性平版印刷版は、前記の如き光重合性組成物を、通常、前記各成分を適当な溶媒に溶解又は分散させた塗布液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥させることにより、支持体表面に該光重合性組成物からなる感光性層を形成することにより作製される。

【0066】

ここで、本発明における感光性平版印刷版の支持体としては、金属板や合成樹脂フィルム等、感光性平版印刷版において用いられている公知の支持体を用いることができるが、アルミニウム、又は、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル等とのアルミニウム合金からなるアルミニウム板が好ましく、その板としての厚さは、通常、0.05~1mm程度である。

。又、アルミニウム板は、通常、表面を粗面化処理した後、陽極酸化処理したものが用いられる。

【0067】

その粗面化処理（砂目立て処理）は、ブラシ研磨法、ボール研磨法、ブラスト研磨法、液体ホーニング研磨法、バフ研磨法等の機械的処理方法、或いは、電解エッチング法、化学エッチング法等の常法を用い得るが、中で、ブラシ研磨法、ボール研磨法、液体ホーニング研磨法、電解エッチング法、化学エッチング法等によるのが好ましく、特に、塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により電解を行う電解エッチング法が好ましく、その際、0.5～5重量%程度の酸濃度、20～200 A/dm² 程度の電流密度、10～40 V程度の電圧として、20～50℃程度の温度で処理するのが好ましい。又、粗面化処理した後、必要に応じて、酸又はアルカリ水溶液にてデスマット処理する。

【0068】

又、その陽極酸化処理は、通常、硫酸単独、又は硫酸を主体とし、修酸、リン酸、クロム酸、マロン酸等を含む水溶液を電解液とし、アルミニウム板を陽極として電解を行うことによりなされ、その際、5～50重量%程度、好ましくは15～30重量%程度の酸濃度、1～60 A/dm² 程度の電流密度、1～150 V程度の電圧として、5～50℃程度、好ましくは15～35℃程度の温度、5～60秒程度の電解時間で処理するのが好ましい。

【0069】

又、更に必要に応じて、珪酸ナトリウム等の珪酸アルカリや熱水による処理、カチオン性4級アンモニウム塩基を有する樹脂やポリビニルスルホン酸等の水溶性高分子化合物の水溶液への浸漬処理等が施される。

【0070】

前記支持体表面に前記光重合性組成物を塗布液として塗布する際の溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル

、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー２-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、３-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、或いはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、光重合性組成物の総量に対して、通常、重量比で１～２０倍程度の範囲である。

【0071】

又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、ディップ塗布、スピナー塗布、スプレー塗布、ロール塗布、コーティングロッド等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲とするのが好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲とするのが更に好ましい。

【0072】

本発明における感光性平版印刷版は、前述の如くして前記支持体表面に形成された前記光重合性組成物の感光性層上に、光重合性組成物の酸素による重合禁止作用を防止するための酸素遮断層が形成されたものであるのが好ましい。

【0073】

その酸素遮断層を構成するものとしては、水、又は、水と、メタノール、エタノール、プロパノール、イソノニルアルコール等のアルコールやテトラヒドロフラン等の水混和性有機溶剤との混合溶媒に可溶のポリマーであって、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、及びその部分アセタール化物、４級アンモニウム塩等によるそのカチオン変性物、スルホン酸ナトリウム等によるそのアニオン変性物等の誘導体、ポリピニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、メチル

セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ゼラチン、アラビアゴム、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸エステル部分ケン化物、及び、ビニルピロリドン、（メタ）アクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその誘導体等のカルボキシル基含有化合物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシ基含有化合物等を共重合成分とする共重合体等が挙げられる。

【0074】

それらの中で、酸素遮断性等の面からポリビニルアルコール及びその誘導体が好ましく、又、その鹼化度が、70～99モル%、更には85～95モル%で、その重量平均分子量が、0.2～50万、更には0.4～10万であるものが好ましい。

【0075】

更に、感光性層との密着性の面から、ポリビニルピロリドンやビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体等のビニルピロリドン系重合体、アクリル系重合体エマルジョン、ジイソシアネート化合物、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシ酢酸等を含有するのが好ましく、これらを、前記ポリビニルアルコール及びその誘導体100重量部に対して、0.1～60重量部、更には1～50重量部含有するのが好ましい。

【0076】

更に又、保存性付与の面から、琥珀酸等の有機酸やエチレンジアミンテトラ酢酸等の有機酸塩等を含有するのが好ましく、又、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン性、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性等の界面活性剤、消泡剤、色素、可塑剤、pH調整剤等を、前記ポリビニルアルコール及びその誘導体100重量部に対して10重量部以下の割合で含有していてもよい。

【0077】

前記酸素遮断層は、水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒の溶液として、前述の感光性層と同様の塗布法によって形成され、その塗布量は、乾燥膜厚とし

て、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲とするのが好ましく、 $1.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ の範囲とするのが更に好ましい。

【0078】

本発明の画像形成方法は、前記感光性平版印刷版の感光性層を、 $650 \sim 1300 \text{ nm}$ の波長域のレーザー光により走査露光し、現像処理した後、更に全面後露光するものである。

【0079】

そのレーザー露光光源としては、特に限定されるものではないが、例えば、 830 nm を発振する半導体レーザー、 1064 nm を発振する YAG レーザー等が挙げられる。

【0080】

又、現像処理に用いられる現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、又は、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物等の $0.1 \sim 10$ 重量% 程度の水溶液からなるアルカリ現像液が用いられる。

【0081】

又、前記現像液には、画質向上、現像時間の短縮等を目的として、必要に応じて、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン性、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン性

、アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性の界面活性剤、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の水溶性有機溶剤等を添加することができる。現像液のpHは、9～14とするのが好ましい。

【0082】

尚、現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の公知の現像法により、通常、好ましくは10～60℃程度、更に好ましくは15～45℃程度の温度で、5秒～10分程度の時間でなされる。その際、酸素遮断層は、予め水等で除去しておいてもよいし、現像時に除去することとしてもよい。

【0083】

本発明の画像形成方法は、前記現像処理後に、前記レーザー光による走査露光時の50倍以下の露光エネルギーで全面後露光することを必須とし、前記レーザー光による走査露光時の1～30倍の露光エネルギーとすることが好ましく、2～15倍の露光エネルギーとすることが更に好ましい。後露光をしない場合、及び、後露光をする場合であっても、後露光時の露光エネルギーがレーザー光による走査露光時の露光エネルギーの50倍超過では、耐刷性のある画像強度が得られないこととなる。

【0084】

尚、後露光の露光エネルギーとしては、レーザー光による走査露光時の露光エネルギーとの前記関係を満足する限り特に限定されるものではないが、画像形成工程の合理化等の面から、 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 10\text{ J/cm}^2$ の範囲とするのが好ましく、 $50\text{ mJ/cm}^2 \sim 8\text{ J/cm}^2$ の範囲とするのが更に好ましい。

【0085】

又、後露光の光源としては、特に限定されず、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、ディープUVランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、エキシマーレーザーランプ等が挙げられ、それらの200～1100nmの波長の光が用いられる。中で、水銀灯、メタルハライドランプが好ましく、水銀灯が特に好ましい。

【0086】

又、後露光方法としては、画像を停止させて行っても、画像を連続的に移動させながら行ってもよく、又、画像強度等の面から、画像形成面での光強度を $20 \text{ mW/cm}^2 \sim 1 \text{ W/cm}^2$ の範囲とするのが好ましく、 $30 \text{ mW/cm}^2 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$ の範囲とするのが更に好ましい。尚、画像形成面での光強度を前記範囲とするには、用いる光源の出力を大きくするとか、棒状タイプの光源の場合は単位長さ当たりの出力を大きくする等して、光源の出力 (W) を上げて露光する方法、或いは、画像形成面を光源に接近させて露光する方法等によることができる。

【0087】

又、前記後露光時に、後露光光源からの輻射熱、ホットプレート、ドライヤー、或いはセラミックヒーター等による加熱によって、画像形成面の温度を $40 \sim 300^\circ\text{C}$ とするのが好ましく、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ とするのが更に好ましい。加熱手段としては、光源からの輻射熱が簡便で好ましい。

【0088】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0089】

実施例 1～2、比較例 1～2

下記のアルミニウム板支持体表面に、下記の (A) 成分のエチレン性不飽和化合物、(B) 成分の増感色素、(C) 成分の重合開始剤、(C) 成分の高分子結合法材、及びその他成分を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／メトキシプロパノール (重量比 1/9) の混合溶媒に 8.5 重量%濃度となるように溶解させた塗布液をバーコーターを用いて乾燥膜厚が 2 g/m^2 となるように塗布し、乾燥させて光重合性組成物からなる感光性層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコール／ポリビニルピロリドン (重量比 5/5) の混合水溶液をバーコーターを用いて乾燥膜厚が 3 g/m^2 となるように塗布し、乾燥させて酸素遮断層を形成することにより、感光性平版印刷版を作製した。

【0090】

支持体

アルミニウム板（厚さ0.24mm）を3重量%水酸化ナトリウム水溶液で脱脂した後、18g/リットル硝酸浴中で、25℃、90A/dm²の電流密度で11秒間、電解エッチングし、次いで、30℃の4.5重量%水酸化ナトリウム水溶液で2秒間デスマット処理した後、25℃の10重量%硝酸水溶液で5秒間中和し、水洗後、30重量%硫酸浴中で、30℃、10A/dm²の電流密度で16秒間、陽極酸化処理し、水洗、乾燥して得たアルミニウム板支持体。

【0091】

(A) エチレン性不飽和化合物

下記の化合物(A-1) ; 22重量部

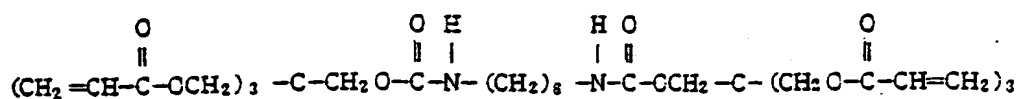
下記の化合物(A-2) ; 22重量部

下記の化合物(A-3) ; 11重量部

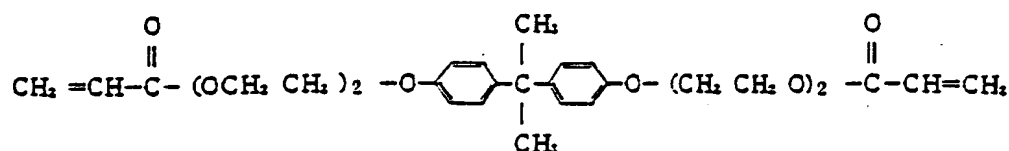
【0092】

【化9】

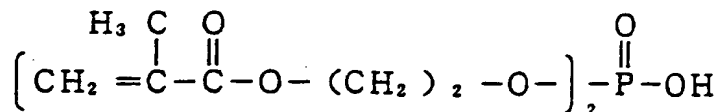
A-1



A-2



A-3



【0093】

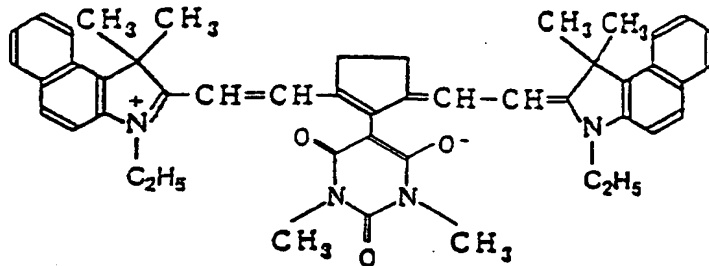
(B) 増感色素

下記の化合物(B-1) ; 1.2重量部

【0094】

【化10】

B-1



【0095】

(C) 光重合開始剤

2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン; 5重量部

(D) 高分子結合材

メチルメタクリレート(80モル%) / メタクリル酸(20モル%) 共重合体(重量平均分子量5万)に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られた反応生成物(酸化53、メタクリル酸成分のカルボキシル基の50モル%が反応); 45重量部

【0096】

その他成分

顔料(エチルバイオレット); 7.5重量部

界面活性剤(花王社製「エマルゲン104P」); 2重量部

界面活性剤(旭硝子社製「S-381」); 0.3重量部

【0097】

得られた各感光性平版印刷版について、830nmレーザー照射装置(Creo社製「Trendsetter」)を用い、表1に示す条件でレーザー走査露光した後、酸素遮断層を水洗除去し、次いで、珪酸カリウム2重量%、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム(濃度35重量%、花王社製「ペレックスNBL」)3.4重量%を含む水溶液からなる現像液に、30℃で約20秒間浸漬し

た後、スポンジで1回擦ることにより現像処理を行った。現像処理後、ガム液（ウェスタン・リソテック社製「CTPプラスフィニッシャー」）を塗布し、乾燥させた。

【0098】

引き続き、コンベア付きの高圧水銀灯露光装置を用い、125W/cmの高圧水銀灯（アイグラフィックス社製）を備えたコールドミラー付きのランプハウスを版面から15～50cmの位置で変化させると共に、コンベア速度も変化させることにより、露光量、及び画像形成面での光強度を表1に示すように変えて、全面後露光した。尚、水銀灯の輻射熱により画像形成面の温度は40～70℃となった。又、露光量及び光強度はアイグラフィックス社製「UVPZ-1」で測定した。

【0099】

後露光後の各平版印刷版について、平版印刷機（三菱重工業社製「DAIYA-1 F-2」）にかけ、8万枚印刷時点での175線、1%小点の残り具合を以下に示す基準で評価することにより耐刷性を評価し、結果を表1に示した。

○；小点が欠けずに残っている。

△；小点が一部跳んでいるものの、大半が残っている。

×；小点が殆ど残っていない。

【0100】

【表1】

	レーザー走査露光		後露光			耐刷性
	波長 (nm)	露光量 (X) (mJ/cm ²)	露光量 (Y) (mJ/cm ²)	Y/X	光強度 (mW/cm ²)	
実施例 1	830	80	300	3.8	≦ 110	○
実施例 2	830	80	150	1.9	≦ 110	○
比較例 1	830	80	後露光せず ^a	—	—	×
比較例 2	830	80	8000	100	≦ 110	— ^{*1}

^{*1} ガム液が融着し、鮮明な画像が得られず、評価せず。

表 1

【0101】

【発明の効果】

本発明によれば、光重合性の感光性平版印刷版を赤外レーザー光により露光し画像を形成するにおいて、耐刷性のある十分な画像強度を与えることができると共に、画像の再現性にも優れた画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 光重合性の感光性平版印刷版を赤外レーザー光により露光し画像を形成するにおいて、耐刷性のある十分な画像強度を与えることができると共に、画像の再現性にも優れた画像形成方法を提供する。

【構成】 支持体表面に光重合性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を、650～1300nmの波長域のレーザー光により走査露光し、現像処理した後、更にそのレーザー光による走査露光時の50倍以下の露光エネルギーで全面後露光する画像形成方法。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社